

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8860

(P2002-8860A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
H 0 5 B 33/14 6 4 5
C 0 9 K 11/06 6 6 0
6 9 0

F I テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14 B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06 6 4 5
6 6 0
6 9 0

(21)出願番号 特願2000-135306(P2000-135306)
(22)出願日 平成12年5月9日(2000.5.9)
(31)優先権主張番号 特願2000-116124(P2000-116124)
(32)優先日 平成12年4月18日(2000.4.18)
(33)優先権主張国 日本(J.P.)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 秀樹
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 隆司

最終頁に統ぐ

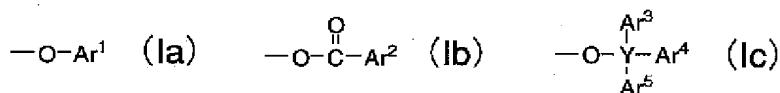
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 燐光発光を利用した有機電界発光素子において、素子の発光効率を改善すると共に、駆動安定性を充分に確保する。を提供する。

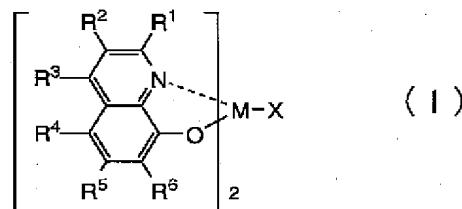
【解決手段】 基板上に、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子において、発光層が、主成分としてN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を、また副成分として周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有しており、かつ、発光層と陰極との間に下記一般式(I)で表される化合物を含有する正孔阻止層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族

複素環基を表し、Yはシリコンまたはゲルマニウムを表す。)



(式中、R¹ ~ R⁶ は水素原子または任意の置換基を表し、Mはアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。一般式 (I) 中、Xは以下に示す一般式 (Ia)、(Ib)、(Ic) のいずれかで表される。)

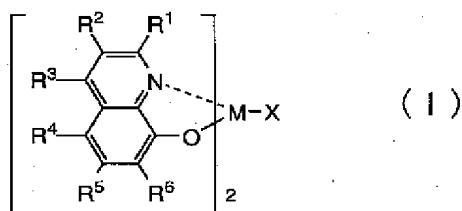
〔化2〕

【特許請求の範囲】

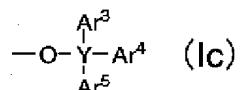
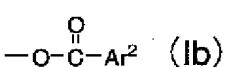
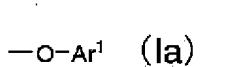
【請求項1】 基板上に、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子において、発光層が、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物と、周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有しており、かつ、発光層と陰極との間に下記一般式(I)で表される化合物を含有する正孔阻止層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

10



*



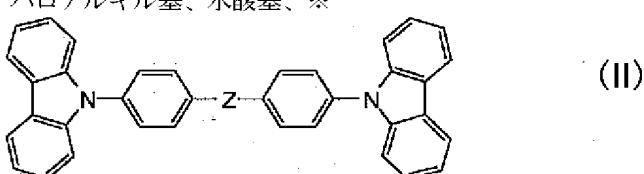
(式中、 $Ar^1 \sim Ar^5$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Yはシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

【請求項2】 一般式(I)において、 $R^1 \sim R^6$ が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、*

※置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基である、請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物が、下記一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子。

【化3】

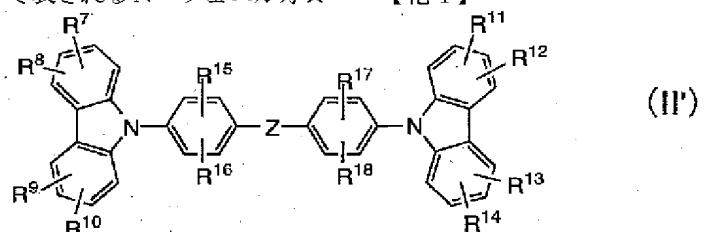


(式中、Zは2価の連結基を示す。カルバゾリル基およびフェニレン基は、各々任意の置換基を有していてもよい。)

【請求項4】 一般式(II)で表されるN-フェニルカ★

★ルバゾール骨格を有する化合物が、下記一般式(II')で表されることを特徴とする、請求項3記載の有機電界発光素子。

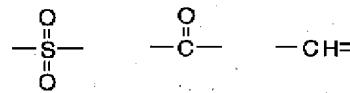
【化4】



(式中、 $R^7 \sim R^{18}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ア

ノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ア

ラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、R⁷とR⁸、R⁹とR¹⁰、R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁷とR^{*}



置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基のいずれかで表される。

【請求項5】 周期律表7ないし11族の金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金から選ばれることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 発光層と陽極との間に、正孔輸送層を有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 正孔阻止層と陰極との間に、電子輸送層を有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 正孔阻止層の膜厚が、0.5~50nmの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

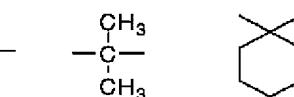
- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶

*¹⁸はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Zは2価の連結基を示し、直接結合、酸素原子、硫黄原子、以下に示す連結基、

【化5】



※晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

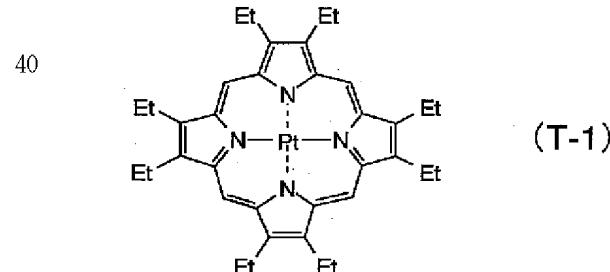
【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシリオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】ところで素子の発光効率を挙げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにタマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが(第51回応用物理学会連合講演会、28a-PB-7、1990年)、極めて低い輝度しか得られなかつた。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【0006】最近、以下に示す白金錯体(T-1)を用いることで、高効率の赤色発光が可能なことが報告された(Nature, 395巻, 151頁, 1998年)。その後、以下に示すイリジウム錯体(T-2)を発光層にドープすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている(Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)。

【0007】

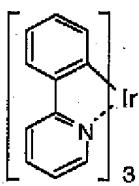
【化6】



【0008】

【化7】

5



(T-2)

6

*一性が結晶化・凝集により失われると、上記の正孔阻止能力が低下し、結果として、発光効率及び発光輝度の低下を招く。

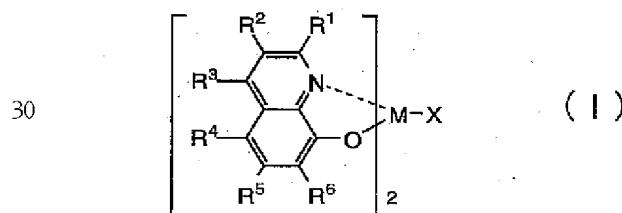
【0013】上述の理由から、燐光分子を用いた有機電界発光素子は、実用化に向けて素子の駆動安定性に大きな問題を抱えているのが実状である。有機電界発光素子の駆動安定性が改善されないことは、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子や照明等の応用を考える上で望ましくない。本発明者は上記実状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有する有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、正孔阻止層に特定の有機金属錯体化合物を用いることで、上記課題を解決することができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子において、発光層が、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物と、周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有しており、かつ、発光層と陰極との間に下記一般式(I)で表される化合物を含有する正孔阻止層を有することを特徴とする有機電界発光素子に存する。

【0015】

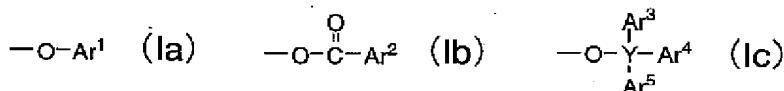
【化9】



【0016】(式中、R¹～R⁶は水素原子または任意の置換基を表し、Mはアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。一般式(I)中、Xは以下に示す一般式(Ia)、(Ib)、(Ic)のいずれかで表される。)

【0017】

【化10】



【0012】を使用しているが、この化合物は分子量が小さいために容易に結晶化・凝集して薄膜形状が劣化する。正孔阻止層の役割は、陽極より注入された正孔が電子輸送層にリーカーするのを阻止して、正孔と電子の再結合領域を発光層内に限定することである。これにより発光層の高効率化が可能となるが、正孔阻止層の薄膜の均*

【0018】(式中、Ar¹～Ar⁵は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Yはシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

【0019】

※【発明の実施の態様】本発明は、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物と、周期律表7族ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する発光層をもつ、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子において、前記一般式(I)で表される化

※50

合物を含んだ正孔阻止層を有する点が特徴である。また本発明における「正孔阻止層」は、発光層の陰極側の界面に接して設けられている層をさす。

【0020】前記一般式(I)において、R¹～R⁶は水素原子または任意の置換基を表すが、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の α -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。

【0021】前記芳香族炭化水素環および芳香族複素環が取りうる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル

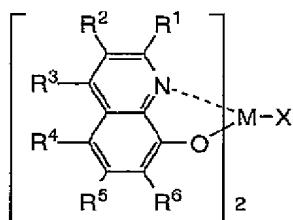
基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

【0022】R¹ないしR⁶としてより好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、またはシアノ基が挙げられる。またR⁴としては、特にシアノ基が好ましい。MはAl原子、Ga原子またはIn原子を示す。Xは前記一般式(Ia)、(Ib)、または(Ic)のいずれかで表わされ、各式中、YはSiまたはGeのいずれかの原子を表し、Ar¹～Ar⁵は、置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0023】前記一般式(I)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下の表1～表2に示すが、これらに限定するものではない。

【0024】

【表1】



番号	M	R ¹ ~R ³	R ⁴ ~R ⁶	X
(1)	Al	R ¹ : -CH ₃	—	-O-
(2)	Al	R ¹ : -CH ₃	—	-O-
(3)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	—	-O-
(4)	Al	R ¹ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	-O-
(5)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	-O-
(6)	Ga	R ¹ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	-O-
(7)	Al	R ¹ : -CH ₃	—	-O-
(8)	Ga	R ¹ : -CH ₃	—	-O-
(9)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	—	-O-
(10)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	-O-
(11)	Al	R ¹ : -CH ₃	R ⁴ : -Cl	-O-

【0025】

* * 【表2】

11

12

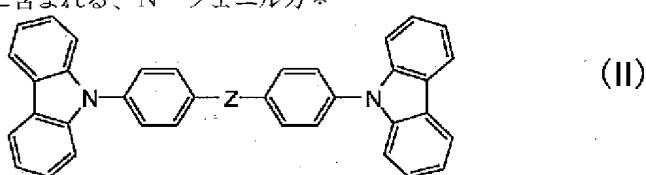
番号	M	R ¹ ~R ³	R ⁴ ~R ⁶	X
(12)	Al	R ¹ : -CH ₃	—	
(13)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	—	
(14)	Al	R ¹ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	
(15)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	
(16)	Ga	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	
(17)	Al	R ¹ : -CH ₃	—	
(18)	Al	R ¹ : -CH ₃	R ⁴ : -CN	
(19)	Al	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	—	
(20)	Ga	R ¹ : -CH ₃ R ³ : -CH ₃	—	

【0026】尚、表中、R¹ ~R⁶ で特に示していないもの、および「—」と記載されたものは水素原子を表わす。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。本発明の有機電界発光素子における発光層に含まれる、N-フェニルカ*

*ルバゾール骨格を有する化合物としては、好ましくは下記一般式 (II)

【0027】

【化11】



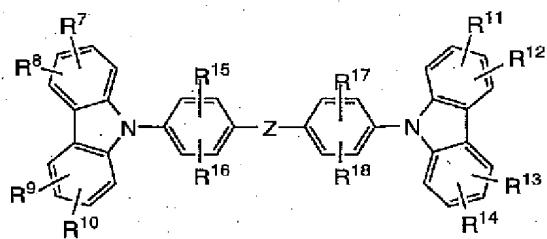
【0028】(式中、Zは2価の連結基を示す。カルバゾリル基およびフェニレン基は、各々任意の置換基を有していてもよい。)で表される化合物が挙げられ、より※

※好ましくは下記一般式 (II')

【0029】

【化12】

13



(II)

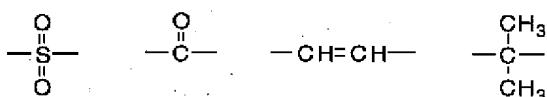
14

【0030】(式中、R⁷～R¹⁸は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、R⁷と*

* R⁸、R⁹とR¹⁰、R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁷とR¹⁸はそれぞれ隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Zは2価の連結基を示し、より具体的には直接結合、酸素原子、硫黄原子、以下に示す連結基、

【0031】

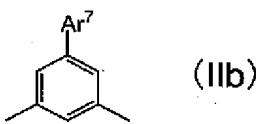
【化13】



【0032】置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下に示す一般式 (IIa)、(IIb) のいずれかで表される。

【0033】

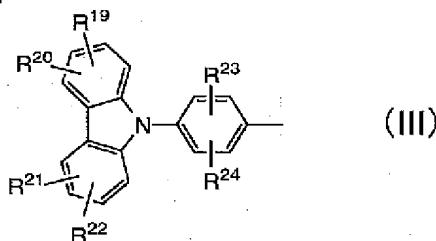
【化14】



【0034】(式中、Ar⁶及びAr⁷は、各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または以下の一般式 (III) で表わされる。

【0035】

【化15】



【0036】(式中、R¹⁹～R²⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、R¹⁹とR²⁰、R²¹とR²²、R²³とR²⁴はそれぞれ隣接する置換基を有して

20※基同士で環を形成してもよい。)) で表される化合物が挙げられる。

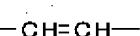
【0037】前記一般式 (II') において、R⁷～R¹⁸として具体的には、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のα-ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ビリジル基等の芳香族複素環基を表す。

【0038】前記芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が取りうる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基；ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0039】なおR⁷とR⁸、R⁹とR¹⁰、R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴、R¹⁵とR¹⁶、R¹⁷とR¹⁸はそれぞ

15

隣接する置換基同士で結合し、ベンゼン環、シクロヘキサン環等を形成してもよい。Zは2価の連結基を示し、好ましくは直接結合、酸素原子、硫黄原子、以下に示す*



*連結基、

【0040】

【化16】



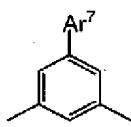
【0041】置換基を有していてもよいベンゼン環等の芳香族炭化水素環基またはチオフェン環等の芳香族複素環基、または、以下に示す一般式 (IIa) 、(IIb) のいずれかで表される。

【0042】

【化17】



(IIa)

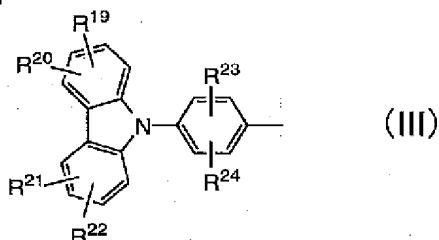


(IIb)

【0043】式中、Ar⁶及びAr⁷は、各々独立して、置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族炭化水素環基またはチオフェン環、フラン環、ピリジン環等の芳香族複素環基、または以下的一般式 (II I) で表わされる。

【0044】

【化18】



【0045】式中、R¹⁹～R²⁴は各々独立に、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のα-ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0046】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が取りうる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシ

※キシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

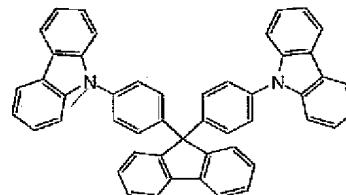
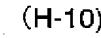
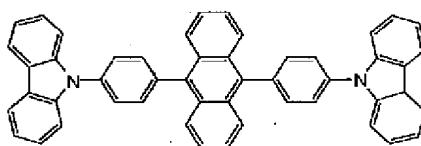
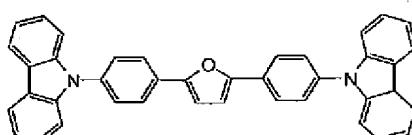
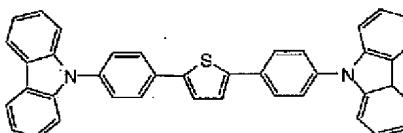
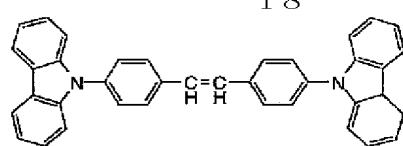
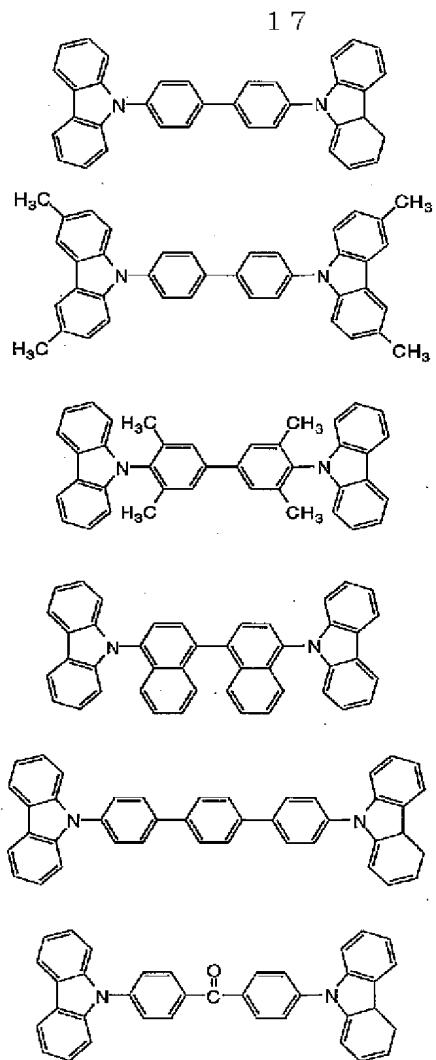
【0047】なおR¹⁹とR²⁰、R²¹とR²²、R²³とR²⁴はそれぞれ隣接する置換基同士で結合し、ベンゼン環やシクロヘキサン環等を形成してもよい。前記一般式 (II I') で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

20 【0048】

【化19】

30

40



【0049】

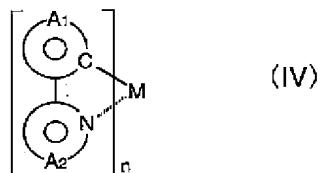
【化20】

【0050】これらの化合物は、単独で用いてもよい
30 し、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。次
に、本発明の有機電界発光素子における発光層に含まれ
る、周期律表7ないし11族から選ばれる少なくとも一
つの金属を含む有機金属錯体について説明する。この発
光性の有機金属錯体が含有する金属として、好ましく
は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウ
ム、オスミウム、イリジウム、白金、および金が挙げら
れる。

【0051】これらの有機金属錯体は、例えば下記一般式(IV)で表される。

40 [0052]

【化21】



【0053】式中、Mは金属、nは該金属の価数をあらわす。環A₁は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、好ましくは、フ

エニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、またはイソキノリル基を表す。これらが有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0054】環A₂は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わし、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、またはフェナントリジン基を表わす。これらが有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカル

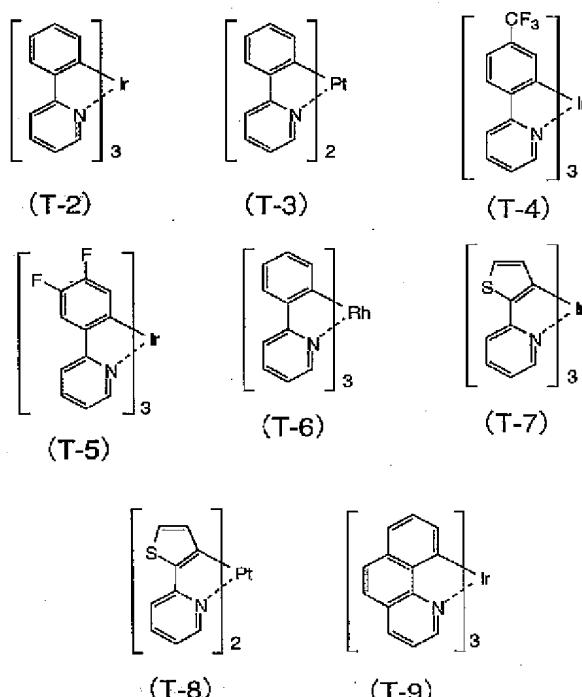
*ボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数2～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0055】なお、環A₁が有する置換基と環A₂が有する置換基が結合することにより、一つの縮合環を形成してもよく、このような例としては7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。環A₁および環A₂の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素環基またはシアノ基が挙げられる。式(IV)におけるMとして好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、または金が挙げられる。

【0056】前記一般式(IV)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【0057】

【化22】



【0058】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチック※50

※50フィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂

21

基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0059】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0060】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また図1の構成の素子の場合、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、Tgとして85°C以上の値を有する材料が望ましい。

【0061】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumi

22

n., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0062】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン(Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年)等の高分子材料が挙げられる。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンドル法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層3bを形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。

【0063】正孔輸送層4の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンドル法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層3bを形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。

【0064】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前述したN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物と、前述した周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体を含み、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。

【0065】本発明の有機電界発光素子における発光層は、前記N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物と、前記有機金属錯体を含有するが、より好ましくは、主成分として前記N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を、また副成分として前記有機金属錯体を含有する。ここで「主成分」とは該層を形成する材料のうち50重量%以上を占めるものを意味し、「副成分」とは該層を形成する材料のうち50重量%未満を占めるものを意味する。なお発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で、他のホスト材料(N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物と同様の働きを行う)や蛍光色素な

50

ど、他成分を含んでいても良い。

【0066】前記一般式(IV)で表わされる有機金属錯体が発光層中に含有される量は、0.1~30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。従来の蛍光(一重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。有機金属錯体が発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

【0067】発光層5の膜厚は、通常、10~200 nm、好ましくは20~100 nmである。正孔輸送層4と同様の方法により薄膜形成される。本発明では、正孔阻止層として前記一般式(I)で表わされる化合物を含有する層を、発光層5の陰極8側の界面に接して配置することを特徴とする。正孔阻止層6は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0068】このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、前記一般式(I)で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3~100 nm、好ましくは0.5~50 nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0069】陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜(0.1~5 nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0070】素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる(図2参照)。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0071】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200 nm、好ましくは10~100 nmである。

【0072】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層6上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている(図3参照)。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0073】この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年)、ポリチオフェン(Optical Materials, 9巻, 125頁, 1998年)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(Synth. Met., 91巻, 73頁, 1997年)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(J. Phys. D, 29巻, 2750頁, 1996年)が報告されている。

【0074】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同

25

様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは5~50nmである。

【0075】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0076】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機電界発光素子によれば、特定の骨格を有する化合物を発光層に、また正孔阻止層に正孔阻止能力の高く薄膜形状が安定な化合物を用いているため、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

【0077】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

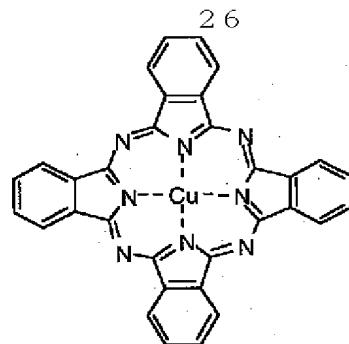
【0078】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を150nm堆積したもの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr(約 2.7×10^{-4} Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0079】上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン(結晶形はβ型)を加熱して蒸着を行った。真空度 2×10^{-6} Torr(約 2.7×10^{-4} Pa)、蒸着時間1分で蒸着を行ない、膜厚10nmの陽極バッファ層3を得た。

【0080】

【化23】

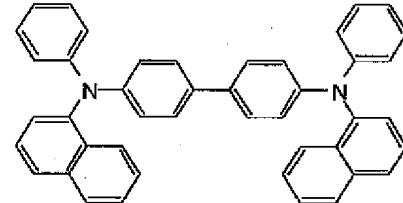
10



【0081】次に、前記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

【0082】

【化24】



20

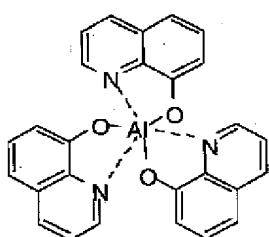
【0083】をるつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、280~270°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空度 1.5×10^{-6} Torr(約 2.0×10^{-4} Pa)、蒸着時間3分で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。引続き、発光層5主成分として、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物(H-1)を、燐光性有機金属錯体として(T-2)で示したイリジウム錯体を別々のセラミックるつぼに設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。化合物(H-1)のるつぼ温度は210~220°Cの範囲とし、蒸着速度は0.2nm/秒に制御し、イリジウム錯体(T-2)は290~295°Cの温度範囲に制御し、膜厚30nmでイリジウム錯体(T-2)が5重量%含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は 1.1×10^{-6} Torr(約 1.5×10^{-4} Pa)であった。

【0084】さらに、正孔阻止層6として表2に示した化合物(12)をるつぼ温度を220°Cとして、蒸着速度0.1nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-6} Torr(約 1.3×10^{-4} Pa)であった。正孔阻止層6の上に、電子輸送層7として以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $Al(C_6H_5NO)_3$ 、を同様にして蒸着した。

【0085】

【化25】

27



【0086】この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるっぽ温度は280～300°Cの範囲で制御し、蒸着時の真空度は 1.0×10^{-6} Torr (約 1.3×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚は35nmとした。上記の陽極バッファ層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0087】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa)以下になるまで排気した。陰極8とし*

表-3

	発光輝度 [cd/m ²] @250mA/cm ²	発光効率 [lm/W] @100 cd/m ²	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m ²	発光極大 [nm]
実施例1	31170	12.3	24.6	6.3	512
実施例2	26970	10.6	21.3	5.4	512
実施例3	6500	2.1	4.7	7.0	585
比較例1	29890	19.5	31.8	5.2	512
比較例2	9030	1.6	3.1	6.2	518

【0090】この素子の耐熱性試験を、250 mA/cm²という高い電流密度で駆動した時の輝度低下で評価した結果を図4のグラフに示す。

実施例2

正孔阻止層として表2に示した化合物(13)を用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。発光特性を表-3に示す。また実施例1と同様に行った、高電流密度における駆動安定性試験の結果を図4のグラフに示す。

【0091】実施例3

発光層に含有させる発光性有機金属錯体として化合物(T-8)を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。発光特性を表-3に示す。白金錯体(T-8)に固有のオレンジ色の発光が観測された。

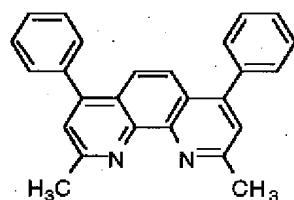
比較例1

40

※正孔阻止層として、下記フェナントロリン誘導体

【0092】

【化26】



【0093】を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-3と図4のグラフに示す。高電流密度での駆動安定性が低いことが明らかとなった。

比較例2

※50

28

*て、先ず、フッ化マグネシウム(MgF₂)をモリブデンポートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 7.0×10^{-6} Torr (約 9.3×10^{-4} Pa)で、1.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銀を、同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度0.3nm/秒、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)で膜厚40nmの銀層を形成して陰極8を完成させた。以上の3層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0088】以上の様にして、2mmx2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-3に示す。表-3において、発光輝度は250mA/cm²の電流密度での値、発光効率は100cd/m²での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は100cd/m²での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は512nmであり、イリジウム錯体(T-2)からのものと同定された。

【0089】

【表3】

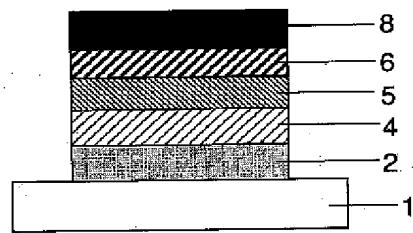
正孔阻止層を用いない他の実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-3に示す。特に発光効率が大きな低下がみられた。

【0094】

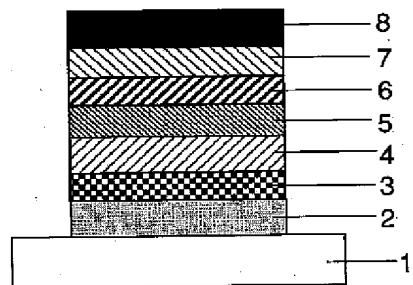
【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の陰極によれば、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となり、さらには高電流密度の駆動においても安定であり、保存時の劣化の少ない素子を得ることができ。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】



【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

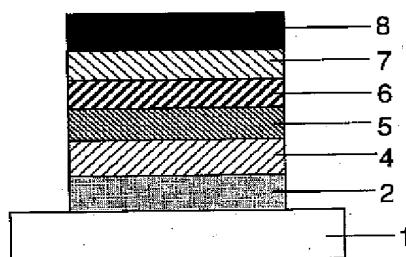
【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図4】実施例1、2、および比較例1の駆動安定性試験の結果を示したグラフ

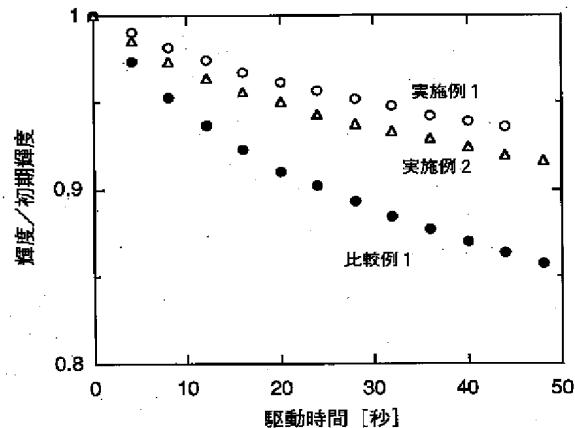
【符号の説明】

1	基板
2	陽極
3	陽極バッファ層
4	正孔輸送層
5	発光層
6	正孔阻止層
7	電子輸送層
8	陰極

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 畠野 真代

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB12 CA01

CB01 DA01 DB03 EA02 EB00